

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-253805

(43)Date of publication of application : 11.11.1986

(51)Int.Cl.

H01F 1/08  
C22C 38/00

(21)Application number : 60-094643

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 02.05.1985

(72)Inventor : TAWARA YOSHIO  
OHASHI TAKESHI  
YOKOYAMA TOSHIOCHI

## (54) RARE-EARTH PERMANENT MAGNET

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the permanent magnet at low cost, having large coercive force, which can be used at a high temperature even when temperature varies, by a method wherein the sintered body formed by adding a rare-earth oxide to a specific R-B-M alloy composition is used.

CONSTITUTION: A sintered body is obtained by adding 0.1W15atom% of rare-earth oxide  $RmOn$  [values 2 and 3 are given to (m) and (n) excluding Ce, Pr and Tb, and the remainder is constituted by one or more kinds of Ce,  $Pr_6O_{11}$ , and  $Tb_4O_7$ ] to the R-B-M alloy composition composed of rare-earth element R, boron B, iron and cobalt M at the following atomic percentage. R: 8W30%, B: 2W28%, and M: the remainder. As the crystal grain diameter of the sintered body is controlled by the rare-earth oxide,  $iH_c$  is increased, and especially, the increase of Dy, Tb and Ho of heavy rare-earth is conspicuous. If the quantity of  $RmOn$  to be added to the R-B-M alloy composition is less than 0.1%, no effect is displayed, and if it is 15% or above, the deterioration of magnetic characteristics is remarkable.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP) ⑪ 特許出願公開  
⑫ 公開特許公報(A) 昭61-253805

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和61年(1986)11月11日  
H 01 F 1/08 7354-5E  
C 22 C 38/00 7147-4K  
審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 希土類永久磁石

⑯ 特 願 昭60-94643

⑰ 出 願 昭60(1985)5月2日

⑱ 発 明 者 俵 好 夫 武生市北府2丁目1番5号 信越化学工業株式会社磁性材料研究所内

⑲ 発 明 者 大 橋 健 武生市北府2丁目1番5号 信越化学工業株式会社磁性材料研究所内

⑳ 発 明 者 横 山 敏 一 武生市北府2丁目1番5号 信越化学工業株式会社磁性材料研究所内

㉑ 出 願 人 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 山本 亮一

明 細 書

1. 発明の名称

希土類永久磁石

2. 特許請求の範囲

1. 1種以上の希土類元素(R)、ホウ素(B)および鉄、コバルト(M)からなり、原子%でR=8~30%、B=2~28%、M=残部であるR-B-M系合金組成物に一種以上の希土類酸化物(RmOn)(m,nはCe,Pr,Tbを除いて2,3の値をとり、残りは各々CeO<sub>2</sub>,Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>,Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>の1種以上である)を酸化物として0.1~15原子%添加してなる焼結体の特徴とする希土類永久磁石。
2. 1種以上の希土類元素(R)、ホウ素(B)および鉄、コバルト(M)からなり、原子%でR=8~30%、B=2~28%、M=残部である、R-B-M系合金組成物のインゴットを粉砕する工程において一種以上の希土類酸化物(RmOn)(m,nはCe,Pr,Tbを除いて、2,3の値をとり、残りは各々CeO<sub>2</sub>

Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>,Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>の1種である)粉末を0.1~15原子%混合し、磁界配向成形後、焼結することを特徴とする希土類永久磁石の製造方法。

3. RmOn粉末がR=Dy,Tb,Ho,Pr,Ndであることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の希土類永久磁石の製造方法。
4. RmOn粉末の平均粒径が0.1~100μmであることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の希土類永久磁石の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、希土類永久磁石とその製造方法に関するものである。

(従来技術と問題点)

希土類永久磁石は、他の磁石よりも磁気特性が優れているため、小型、高効率化が要求される電子機器の磁気回路に多く使用されており、特に希土類焼結磁石が高価なコバルトを必要としない点から注目されている。特開昭59-48008に

## 特開昭61-253805 (2)

も高価なコバルトを全く必要としない永久磁石を提供することにある。

## (発明の構成)

本発明は希土類鉄磁石の合金組成に希土類酸化物を添加することによって、前記目的が達成されたとの知見に基づき完成されたもので、第1の発明は、1種以上の希土類元素(R)、ホウ素(B)および鉄、コバルト(M)からなり、原子%で、 $R=8\sim 30\%$ 、 $B=2\sim 28\%$ 、 $M=残部$ であるR-B-M系合金組成物に希土類酸化物( $R_mO_n$ ) ( $m, n$ はCe, Pr, Tbを除いて2, 3の値をとり、残りは各々Ce, Pr,  $O_{11}$ ,  $Tb_4O_7$ の1種以上である)を0.1~15原子%添加してなる焼結体を特徴とする希土類永久磁石を要旨とし、第2の発明は、これの製造方法に係るものである。

以下これについて詳しく述べると、前記希土類元素(R)は軽希土類および重希土類を含むもので、Y, Nd, Pr, La, Ce, Tb, Dy, Ho, Er, Eu, Sm, Gd, Pm, Tm,

Nd, Pr酸化物も粒徑制御と同時に粒界近傍の微細構造に大きく影響すると思われる。これらの理由から希土類酸化物のうち特にDy, Tb, Ho, Pr, Ndの酸化物はIHCを増大する効果が大きいのである。

R-B-M系合金組成物に対する $R_mO_n$ の添加量は0.1~15原子%であって、0.1%以下では効果が発揮されず、15%以上では磁気特性(特に飽和磁化)の低下が著しい。

希土類鉄焼結磁石の保磁力は、例えば $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ の組成の場合約9K Oeであるが、前記した既知の方法で重希土元素の例えばDyを用いて保磁力を20K Oe以上にするには、全希土類元素のうちの20%以上をDyにする必要がある。

これに対し、本発明の方法により希土類酸化物 $R_mO_n$ を添加すれば保磁力を増大させ、なおかつ残留磁束密度の低下を小さく抑えることが可能である。

例えば希土類がNdの場合、これに $Dy_2O_3$

開示された希土類鉄焼結磁石は、最大エネルギー積が35 MGOeと高い値を示すが保磁力の温度変化が-0.8%/℃と大きいので、温度が上昇すると保磁力が著しく低下するという難点がある。したがってその使用温度は100℃以下に制限される。一方、希土類元素の一部に例えばDy, Tbのような重希土元素を使用すると、保磁力が大きくなり、温度変化があっても、高い温度まで使用できるようになることが明らかにされている。

(佐川ら、IEEE Transactions on Magnetics Vol Mag-20 No.5, 1584 1984)。

しかし、この方法は重希土元素を含むため、残留磁束密度が、例えば希土類元素がNdだけの場合、12,300 Gから約10,000 Gまで低下する点が問題である。

## (発明の目的)

本発明はこの点にかんがみ、なされたもので、その目的とするところは、高い温度で良好な磁気特性を示し、残留磁束密度の低下が最小で、しか

Yb, Luのうちの1種以上である。

ホウ素(B)としてはボロンまたはフエロボロン、鉄、コバルト(M)としては電解鉄、電解コバルトなどが配合、溶解され合金化される。合金の組成は $R=8\sim 30\%$ 、 $B=2\sim 28\%$ 、 $M=残部$ の範囲である。希土類酸化物( $R_mO_n$ )として用いられるものは、 $m, n$ がCe, Pr, Tbを除いて2, 3の値をとり、残りは各々Ce, Pr,  $O_{11}$ ,  $Tb_4O_7$ の1種以上であるが、RとしてはDy, Tb, Ho, Pr, Ndが好ましい。

これらの希土類酸化物は、焼結体の結晶粒徑を制御するため、IHC増大の効果があるが、特に重希土類のDy, Tb, Hoはその効果が顕著である。これは粒徑肥大を抑制すると同時に希土類酸化物が還元試酸されて、マトリックス相( $R_2Fe_{14}B$ )中もしくは粒界近傍に影響を与えるためであると思われる。

ちなみに上記重希土類の金属間化合物 $R_2Fe_{14}B$ の異方性磁場はNdのそれの2倍程高い。また

## 特開昭61-253805 (3)

を添加し、20 KOeの保磁力を得たときの残留磁束密度の低下は、Dyの場合12,300 Gから10,000 Gに低下したのに対し10,700 Gであって、酸化物添加の効果が大きい。

この効果は $Tb_4O_7$ の場合はさらに顕著になる。

本発明の希土類永久磁石を製造するには、前記B-B-M系合金組成を溶解したインゴットを使用し、これをスタンプミルで粗粉砕した後ボールミルにより3~5  $\mu$ mに微粉砕する。このものに別に微粉砕した希土類酸化物を所定量添加混合し、常法により10 KOeの磁場中で磁気配向し、1 t/cm<sup>2</sup>の圧力で成形し、アルゴン中で1000~1100℃で焼結する。焼結後500~600℃で1時間熱処理する。

つぎに実施例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

## 実施例1~6

Nd 15%、Fe 77%、B 8%の合金組成にDy<sub>0.4</sub>O<sub>0.8</sub>・Tb<sub>0.38</sub>O<sub>0.84</sub>・Ho<sub>0.4</sub>O<sub>0.8</sub>

## 実施例7

Nd<sub>17</sub>(Fe<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>)<sub>78</sub>B<sub>7</sub>の永久磁石Aとこの組成にDy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を5重量%添加して実施例1~6の方法で製造した永久磁石Bとを比較した結果は次のとおりであった。

A I H c = 8.5 KOe B r = 12.1 KG

B I H c = 13.8 KOe B r = 10.9 KG

## 実施例8~16

Nd<sub>15</sub>Fe<sub>77</sub>B<sub>8</sub>の合金組成に各種の希土類酸化物を添加して製造した永久磁石は第2表に示す性能であった。実施例8~16に示すように希土類酸化物の添加はI H cの増大効果があるが、とりわけDy、Tb、Ho等の重希土類酸化物において効果が著しい。

の3種の酸化物を種々な割合で混合粉砕し、磁界中配向、成形後焼結の各工程を経て第1表に示す永久磁石を製造した。実施例1~6に示したように添加する酸化物量と共に保磁力I H cは増大するが残留磁束密度B rは低下する。

第 1 表

	組 成 (原子 %)		I H c (KOe)	B r (KG)
	合 金	酸化物		
比較	Nd <sub>15</sub> Fe <sub>77</sub> B <sub>8</sub>		8.3	12.3
1	(Nd <sub>0.15</sub> Fe <sub>0.77</sub> B <sub>0.8</sub> ) 99.1	(Dy <sub>0.4</sub> O <sub>0.8</sub> ) 0.9	13.0	12.2
2	( " ) 97.3	( " ) 2.7	14.4	11.9
3	( " ) 95.6	( " ) 4.4	16.0	11.5
4	( " ) 91.6	( " ) 8.4	21.2	10.7
5	( " ) 87.3	(Tb <sub>0.38</sub> O <sub>0.84</sub> ) 2.7	19.5	11.6
6	( " ) 97.3	(Ho <sub>0.4</sub> O <sub>0.8</sub> ) 2.7	12.0	11.5

第 2 表

	希 土 類 酸 化 物		I H c	B r
	種 類	添加量 (重量%)		
実 施 例	8 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	10.0	11.7
	9 La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	9.5	9.8
	10 CeO <sub>2</sub>	3	9.7	11.4
	11 Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	3	12.4	11.5
	12 Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	12.7	11.8
	13 Cd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	11.5	11.6
	14 Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	3	19.5	11.7
	15 Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	15.0	11.4
	16 Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	9.9	11.5

## (発明の効果)

上記各実施例から明らかなように本発明によれば低価格の希土類酸化物を用いることによって、

(7)

特開昭61-253805

特開昭61-253805(4)

大きな保磁力をもち、温度変化があっても高い温度で使用できる永久磁石を低コストで製造できる。

特許出願人 信越化学工業株式会社

代理人・弁理士 山 本 亮



(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開昭 6 1 - 2 5 3 8 0 5

(43) 公開日 昭和61年(1986)11月11日

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 F 1/08

C 2 2 C 38/00

H 0 1 F 1/08

C 2 2 C 38/00

審査請求 有

(全 4 頁)

(21) 出願番号 特願昭60-94643

(22) 出願日 昭和60年(1985)5月2日

(71) 出願人 000000206

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番1号

(72) 発明者 俵 好夫

福井県武生市北府2丁目1番5号 信越化学

工業株式会社磁性材料研究所内

(72) 発明者 大橋 健

福井県武生市北府2丁目1番5号 信越化学

工業株式会社磁性材料研究所内

(72) 発明者 横山 敏一

福井県武生市北府2丁目1番5号 信越化学

工業株式会社磁性材料研究所内

(74) 代理人 山本 亮一

(54) 【発明の名称】 希土類永久磁石

(57) 【要約】 本公報は電子出願前の出願データであるため要約のデータは記録されません。

## 【特許請求の範囲】

1. 1種以上の希土類元素(R)、ホウ素(B)および鉄、コバルト(M)からなり、原子%で $R=8\sim30\%$ 、 $B=2\sim28\%$ 、 $M$ =残部であるR-B-M系合金組成物に一種以上の希土類酸化物( $RmOn$ )( $m$ 、 $n$ はCe、Pr、Tbを除いて2、3の値をとり、残りは各々CeO、PrO、Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>の1種以上である)を酸化物として0.1~15原子%添加してなる焼結体の特徴とする希土類永久磁石。

2. 1種以上の希土類元素(R)、ホウ素(B)および鉄、コバルト(M)からなり、原子%で $R=8\sim30\%$ 、 $B=2\sim28\%$ 、 $M$ =残部である。R-B-M系合金組成物のインゴットを粉砕する工程において一種以上の希土類酸化物( $RmOn$ )( $m$ 、 $n$ はCe、Pr、Tbを除いて、2、3の値をとり、残りは各々CeO<sub>2</sub>、Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>の1種以上である)粉末を8~15原子%混合し、磁界配向成形後、焼結することを特徴とする希土類永久磁石の製造方法。

3.  $RmOn$ 粉末が $R=Dy$ 、 $Tb$ 、 $Ho$ 、 $Pr$ 、 $Nd$ であることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の希土類永久磁石の製造方法。

4.  $RmOn$ 粉末の平均粒径が0.1~1004nmであることとを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の希土類永久磁石の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## (産業上の利用分野)

本発明は、希土類永久磁石とその製造方法に関するものである。

## (従来技術と問題点)

希土類永久磁石は、他の磁石よりも磁気特性が優れているため、小型、高効率化が要求される電子機器の磁気回路に多く使用されており、特に希土類焼結磁石が高価なコバルトを必要としない点から注目されている。特開昭59-46008に開示された希土類鉄焼結磁石は、最大エネルギー積が35MGOeと高い値を示すが保磁力の温度変化が-0.6%/℃と大きいため、温度が上昇すると保磁力が著しく低下するという難点がある。したがってその使用温度は100℃以下に制限される。一方、希土類元素の一部に例えばDy、Tbのような重希土元素を使用すると、保磁力が大きくなり、温度変化があっても、高い温度まで使用できるようになることが明らかにされている。

(抜用ら、I E E E、Transactions on Magnetics Vol Mag-20 No. 5. 1584 (1984))。

しかし、この方法は重希土類元素を含むため、残留磁束密度が、例えば希土類元素がNdだけの場合、12、3

00Gから約10,000Gまで低下する点が問題である。

## (発明の目的)

本発明はこの点にかんがみ、なされたものである。

その目的とするところは、高い温度で良好な磁気特性を示し、残留磁束密度の低下が微小で、しかも高価なコバルトを全く必要としない永久磁石を提供することにある。

## (発明の構成)

10 本発明は希土類鉄磁石の合金組成に希土類酸化物を添加することによって、前記目的が達成されるとの知見に基づき完成されたもので、第1の発明は、1種以上の希土類元素(R)、ホウ素(B)および鉄、コバルト(M)からなり、原子%で $R=8\sim30\%$ 、 $B=2\sim28\%$ 、 $M$ =残部であるR-B-M系合金組成物に希土類酸化物( $RmOn$ )( $m$ 、 $n$ はCe、Pr、Tbを除いて2、3の値をとり、残りは各々CeO<sub>2</sub>、Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>の1種以上である)を0.1~15原子%添加してなる焼結体の特徴とする希土類永久磁石を要旨とし、第2の発明は、これの製造方法に係るものである。

以下これについて詳しく述べると、前記希土類元素(R)は軽希土類および重希土類を含むもので、Y、Nd、Pr、La、Ce、Tb、Dy、Ho、Er、Eu、Sm、Gd、Pm、Tm、Yb、Luのうちの1種以上である。

ホウ素(B)としてはボロンまたはフェロボロン、鉄、コバルト(M)としては電解鉄、電解コバルトなどが配合、溶解され合金化される合金の組成は $R=8\sim30\%$ 、 $B=2\sim28\%$ 、 $M$ =残部の範囲である。希土類酸化物( $RmOn$ )として用いられるものは、 $m$ 、 $n$ がCe、Pr、Tbを除いて2、3の値をとり、残りは各々CeO<sub>2</sub>、Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>の1種以上であるが、H

RとしてはDy、Tb、Ho、Pr、Ndが好ましい。

これらの希土類酸化物は、焼結体の結晶粒径を抑制するため、i Hc増大の効果があるが、特に重希土類(7)DV、Tb、Hoはその効果が顕著である。これは粒径肥大を抑制すると同時に希土類酸化物が還元拡散されて、マトリックス相(R<sub>2</sub>F<sub>e</sub>LiB)中もしくはは粒界近傍に影響を与えるためであると思われる。

ちなみに上記重希土類の金属間化合物R<sub>2</sub>F<sub>e</sub>Li<sub>4</sub>の異方性磁場はNdのその2倍程高い、またNd、Pr酸化物も粒径抑制と同時に粒界近傍の微細構造に大きく影響すると思われる。これらの理由から希土類酸化物のうち特にDY、Tb、Ha、Pr、Ndの酸化物はi Hcを増大する効果が大きいのである。

40

50

R-B-M系合金組成物に対するRmOnの添加量は0.1~15原子%であって、0.1%以下では効果が発揮されず、15%以上では磁気特性（特に飽和磁化）の低下が著しい。

希土類鉄焼結磁石の保磁力は、例えばNd15Fe77□BBの組成の場合的9KOeであるが、前記した既知の方法で重希土元素の例えばDyを用いて保磁力を20KOe以上にするには、全希土類元素のうちの20%以上をDyにする必要がある。

これに対し、本発明の方法により希土類酸化物RmOn 10を添加すれば保磁力を増大させ、なおかつ残留磁束密度の低下を小さく抑えることが可撤である。

例えば希土類がNdの場合、これにDy2O3を添加し、20KOeの保磁力を得たときの残留磁束密度の低下は、DVの場合12,300Gから10,000Gに低下したのに対し10,700Gであって、酸化物添加の効果が大きい。

この効果はTb、O□の場合はさらに顕著になる。

本発明の希土類永久磁石を製造するには、前記R-B-M系合金組成を溶解したインゴットを使用し、これをス 20タンプミルで粗粉碎した後ボールミルにより3~5μmに微粉碎する。このものに別に微粉碎した希土類酸化物を所定量添加混合し、常法により10KOeの磁場中で磁気配向し、 $i t / a m'$ の圧力で成形し、アルゴン中で1000~1100℃で焼結する。焼結後500~600℃で1時間熱処理する。

3ぎに実施例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

#### 実施例1~6

Nd15%, Fe77%, B8%の合金組成にDy 30O、Tb O、Ho、40, 6(140, 80, 380, 84

の3種の酸化物を種々な割合で混合粉碎し、磁界中配向、成形後焼結の各工程を経て第1表に示す永久磁石を製造した。実施例1~6に示したように添加する酸化物量と共に保磁力*i Hc*は増大するが残留磁束密度*Br*は低下する。

#### 第1表

##### 実施例7

Nd17 (Fe o、s CO+)、2 ) 407sB 7の永久磁石Aとこの組成にDy2O3を5重量%添加して実施例1~6の方法で製造した永久磁石Bとを比較した結果は次のとおりであった。

A  $i Hc = 8.5 KOe$   $Br = 12.1 KG$   
B  $i Hc = 11.9 KOe$   $Br = 10.9 KG$

##### 実施例8~16

Nd15Fe7□B8の合金組成に各種の希土類酸化物を添加して製造した永久磁石は第2表に示す性能であった。実施例8~16に示すように希土類酸化物の添加は*i Hc*の増大効果があるが、とりわけDy、Tb、H 50

o等の重希土類酸化物において効果が著しい。

#### 第2表

(発明の効果)

上記各実施例から明らかなように本発明によれば低価格の希土類酸化物を用いることによって、大きな保磁力をもち、温度変化があっても高い温度で使用できる永久磁石を低コストで製造できる。

代理人骨弁理士 山本 亮 -1